

07-14

REC'D 18 OCT 1999

PCT/JP99/04723

WIPO PCT

日本国特許庁

31.08.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 9月 1日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第246459号

出願人

Applicant (s):

株式会社ジャパンエナジー

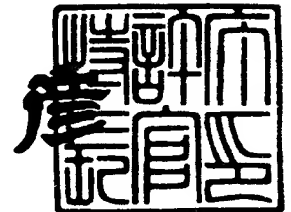
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3065841

【書類名】 特許願

【整理番号】 TY100501P4

【提出日】 平成10年 9月 1日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C10G 47/12

【発明の名称】 水素化分解方法および水素化分解用触媒

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 17番35号 株式会社ジャ
パンエナジー内

 【氏名】 坂口 太

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 17番35号 株式会社ジャ
パンエナジー内

 【氏名】 十河 清二

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 17番35号 株式会社ジャ
パンエナジー内

 【氏名】 石田 勝昭

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 17番35号 株式会社ジャ
パンエナジー内

 【氏名】 小林 学

【特許出願人】

 【識別番号】 000231109

 【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

 【代表者】 野見山 昭彦

【代理人】

 【識別番号】 100096367

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤吉 一夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007928

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716748

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素化分解方法および水素化分解用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 予め水素化分解用触媒の処理を行った後に、原料となる炭化水素油と水素を水素化分解用触媒に接触させ、原料よりも低沸点の炭化水素油を得る水素化分解方法において、

前記処理として、水素化分解用触媒を原料の 50% 留出温度よりも低い沸点を有する窒素化合物と接触させる水素化分解方法。

【請求項 2】 予め水素化分解用触媒の処理を行った後に、原料となる炭化水素油と水素を水素化分解用触媒に接触させ、原料よりも低沸点の炭化水素油を得る水素化分解方法において、

前記処理として、水素化分解用触媒を原料油の 50% 留出温度よりも低い 95% 留出温度を有する石油留分に含まれる窒素化合物と接触させる水素化分解方法。

【請求項 3】 請求項 2 記載の処理を水素化分解用触媒の硫化処理と同時に、行う請求項 2 記載の水素化分解方法。

【請求項 4】 原料となる炭化水素油と水素を水素化分解用触媒に接触させ、原料よりも低沸点の炭化水素油を得る水素化分解方法に用いられ、

多孔質耐火性酸化物から構成される担体と、水素化活性金属成分および原料の 50% 留出温度よりも低い沸点を有する窒素化合物を含む水素化分解用触媒。

【請求項 5】 前記窒素化合物を触媒重量に対する窒素重量として 0.01% 以上含む請求項 4 記載の水素化分解用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、石油類などの炭化水素油を分解する水素化分解方法およびそれに用いる水素化分解用触媒に関し、特に、水素化分解用触媒に分解対象となる炭化水素油を接触させる前に行われる前処理に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、重質油を分解して軽質油を得る方法の中で、水素化分解法が注目されている。その理由として、ガソリンだけでなく、灯油や軽油等の中間留分も得られ、かつ運転条件によってそれらの収率を変化させることができ、また、生成油の品質が環境に適した高品質であるといった点があげられる。

【0003】

水素化分解法の一つに二段水素化分解法がある。この方法では前段で水素化分解を行うと同時に水素化精製を行い、後段の水素化分解触媒の被毒物質となる窒素化合物を除去する。前段出口油は蒸留塔で軽質留分を留出させ、残った重質油を後段にリサイクルする。後段の水素化分解触媒にリサイクルされる重質油の窒素濃度は100ppm未満である。後段で水素化分解された生成油は前段出口油と一緒に蒸留塔に送られる。二段水素化分解法の後段触媒は、水素気流中に硫化剤を投入して気相で予備硫化される場合が多い。したがって、予備硫化中には後段触媒の窒素被毒は起こらない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

気相で予備硫化された後に水素化分解運転を開始すると、後段触媒は初期には高活性であるが、リサイクル油中の窒素化合物により窒素被毒を受け、急速に劣化する。また、リサイクル油中の多環芳香族や、カルバゾールに側鎖がついたようなかさ高い窒素化合物が、酸点に吸着した後、コーク劣化を引き起こし、吸着した酸点の周りの活性点も被毒して初期劣化終了後の活性を低くする。

【0005】

本発明はこのような問題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、水素化分解触媒の初期劣化速度を緩和し、中間留分収率を向上させ、さらに初期劣化終了後の活性を向上させる水素化分解方法およびそれに用いる水素化分解触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段および作用】

本発明者らは、水素化分解触媒初期劣化速度の緩和、中間留分収率の向上なら

びに初期劣化終了後の活性向上には、水素化分解用触媒の酸点を、適度な吸着力と大きさを持った窒素化合物で被覆すること、すなわち、特定の窒素化合物で被毒することが有効であるとの知見を得て、本発明を想到した。

【0007】

すなわち、本発明による水素化分解方法は、予め水素化分解用触媒の処理を行った後に、原料となる炭化水素油と水素を水素化分解用触媒に接触させ、原料よりも低沸点の炭化水素油を得る水素化分解方法において、前記処理として、水素化分解用触媒を原料の50%留出温度よりも低い沸点を有する窒素化合物と接触させるものである。前記処理において、水素化分解用触媒を原料の50%留出温度を越える沸点を有する窒素化合物と接触させないことが好ましい。または、前記処理として、水素化分解用触媒を原料油の50%留出温度よりも低い95%留出温度を有する石油留分に含まれる窒素化合物と接触させるものである。特に、この処理を水素化分解用触媒の硫化処理と同時に行うことが好ましい。

【0008】

本発明による水素化分解用触媒は、原料となる炭化水素油と水素を水素化分解用触媒に接触させ、原料よりも低沸点の炭化水素油を得る水素化分解方法に用いられ、多孔質耐火性酸化物から構成される担体と、水素化活性金属成分および原料の50%留出温度よりも低い沸点を有する窒素化合物を含むものである。前記窒素化合物を触媒重量に対する窒素重量として0.01%以上含むことが好ましい。また、水素化分解用触媒には、原料の50%留出温度を越える沸点を有する窒素化合物が含まれないことが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明での原料となる炭化水素油は、通常、10%留出温度が200℃以上の炭化水素油であり、好ましくは10%留出温度が300℃以上の炭化水素油が用いられる。炭化水素油の由来に特に制限はないが、原油、石炭液化油、オイルシェール、オイルサンドなどから誘導されるものやフィッシュートロプシユ合成油などが好ましく用いられる。原料として窒素含有量は、100ppm以下、特に、10ppm以下に水素化精製された炭化水素油を用いる場合に本発明の効果

が顕著に現れる。このような水素化精製された炭化水素油は、2段階の水素化分解において、前段の水素化分解を経たものなどの少なくとも1度水素化精製された留分を原料として、水素化分解を行う場合に好ましく用いられる。

【0010】

本発明の水素化分解は、原料よりも軽質な留分である灯油、軽油などに相当する留分を得るものであり、具体的は沸点範囲が300℃以下、特には125℃～300℃の留分を50%以上の収率で得られるように、触媒や運転条件が選ばれる。

【0011】

用いられる触媒は、多孔質耐火性材料からなる担体に、水素化活性金属成分などを担持したものである。担体としては、アルミナ、ボリアーアルミナ、シリカーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、シリカーマグネシア、シリカーアルミナーチタニア、シリカーアルミナージルコニアや、これらの混合物、およびこれにゼオライトなどを混合した複合酸化物が好ましく用いられる。また、水素化活性金属成分としては、第6族金属、第9族金属、第10族金属が好ましく用いられ、具体的には、タングステン、モリブデン、ニッケル、コバルトなどを用いることができ、特に、タングステンまたはモリブデンと、ニッケルまたはコバルトを組み合わせることが好ましい。これらの金属成分は、触媒重量に対して合計の金属重量として1～35重量%、特には、5～30重量%であることが好ましい。

【0012】

本発明に用いられる窒素化合物は、原料の50%留出温度より低い、特には(50%留出温度℃)×(0.9)よりも低い沸点を有する窒素化合物、または、95%留出温度が原料油の50%留出温度より低い、特には(50%留出温度℃)×(0.9)よりも低い石油留分に含まれる窒素化合物である。具体的にはアミン類、アニリン、ピリジン、キノリン、インドール、カルバゾールやこれらの誘導体などの有機窒素化合物を挙げることができる。触媒中に含まれる窒素化合物の量は、窒素重量として0.01%以上、特には、0.1%～1%であることが好ましい。本発明の触媒は、このような窒素化合物を含むものであり、触

媒製造時に添加することもできるが、反応器に充填した後に触媒を窒素化合物と接触させて含ませることもできる。反応器に充填した後に窒素化合物と接触させる場合には、水素化分解反応を行っていない時に、例えば予備硫化処理時に窒素化合物と接触させる場合と、水素化分解反応を行いながら窒素化合物と接触させる場合がある。後者の場合、窒素化合物は、分解反応の原料となる炭化水素油に配合すること、または、反応器に導入される水素などのガスに配合することにより反応器中に導入され、触媒と接触することとなる。

【0013】

窒素化合物は、化合物単体として用意することもできるが、石油留分中に含まれている窒素化合物を利用することがより簡便である。具体的には、通常市販されている灯油、軽油などを用いることができ、水素化精製により窒素分を2～200ppmに低減したものが好ましく用いられる。このような灯油、軽油などを溶媒として、触媒を液相で硫化処理することにより硫化処理と同時に窒素化合物を触媒に含ませることができる。硫化剤としては、二硫化炭素、ジメチルサルファイド、ジメチルジサアルファイドなどを用いることができる。

【0014】

【実施例】

減圧軽油を原料として二段水素化分解法により灯軽油留分を生成する際に、後段触媒を有機窒素化合物に接触させ、窒素被毒させた場合を実施例として、本発明を説明する。

【0015】

(実施例) 二段水素化分解法の前段反応器の原料は沸点範囲が300℃～540℃、窒素濃度800ppmの石油留分である。前段反応器の生成油は蒸留塔で分留され、ボトムからの留出分が後段反応器の原料油(リサイクル油)となる。後段反応器の生成油と前段反応器の生成油が混合されて上記蒸留塔にフィードされる。この後段反応器の原料油は、沸点範囲290℃～540℃、窒素濃度1ppmである。触媒は前段、後段ともにシリカーアルミナ担体にニッケルおよびタングステン金属成分を含有させた水素化分解用触媒を用いた。

【0016】

水素化分解を行う前に、後段触媒の予備硫化を、軽油（沸点範囲250～360℃）に硫化剤として二硫化炭素を1重量%添加させた油を後段反応器に通油して行った。軽油中の硫黄濃度は400ppm、窒素濃度は50ppmであった。予備硫化中に、後段触媒に吸着する窒素濃度が0.4%（窒素重量/新触媒重量）となるように軽油の通油時間を調整した。

【0017】

予備硫化終了後、上述の二段水素化分解の運転に切り替え、水素化分解を開始したところ、初期劣化速度は0.5℃/月以下であった。初期劣化終了後において290℃以上の留分の分解率が95vol%となる後段反応温度は377℃であった。中間留分（130℃～290℃）の収率は66%（中間留分重量/原料油重量）であった。

【0018】

（比較例）予備硫化に使用する軽油を変更した以外は実施例と同じ条件で水素化分解を行った。比較例を用いた軽油は窒素濃度を1ppmであり、予備硫化中に後段触媒に吸着した窒素濃度は0.003%（窒素重量/新触媒重量）であった。

【0019】

実施例と同様に水素化分解を開始したところ、初期劣化速度は2℃/日であった。初期劣化終了後において290℃以上の留分の分解率が95vol%となる後段反応温度は384℃であった。中間留分の収率は65.4%（中間留分重量/原料油重量）であった。実施例と比較すると、触媒の窒素被毒量が少ないため、初期劣化速度が大きく、初期劣化終了後の活性が低く、中間留分収率が低くなっている。

【0020】

実施例では、軽油中に含まれる有機窒素化合物を使った液相による窒素被毒について説明したが、アンモニアなどを使った気相における窒素被毒でも同様な効果が得られる。軽油中の窒素化合物としては塩基性窒素化合物、酸性窒素化合物、中性窒素化合物がある。塩基性窒素化合物としては、アニリン、ピリジン、キノリンおよびこれらの誘導体等がある。酸性窒素化合物としてはインドール、カルバゾールおよびこれらの誘導体等がある。中性窒素化合物は塩基性、中性以外の窒素化合物である。軽油の沸点範囲は220℃～380℃であり、原油を常圧蒸留して得られた軽油、熱分解装置から得られた軽油、間接脱硫装置から得られ

た軽油、これらの混合物、これらを水素化精製した軽油留分などを用いることができる。

【0021】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、水素化分解触媒を原料油の50%留出温度より低い沸点を有する窒素化合物、または、原料油の50%留出温度よりも低い95%留出温度を有する石油留分に含まれる窒素化合物で被毒させるさせることにより、水素化分解触媒の初期劣化速度を緩和し、初期劣化終了後の活性を向上し、さらに中間留分収率を向上することができた。これにより、水素化分解を長期間、効率よく運転することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素化分解触媒の初期劣化速度を緩和し、中間留分収率を向上させ、さらに初期劣化終了後の活性を向上させる水素化分解方法およびそれに用いる水素化分解触媒を提供する。

【解決手段】 予め水素化分解用触媒の処理を行った後に、原料となる炭化水素油と水素を水素化分解用触媒に接触させ、原料よりも低沸点の炭化水素油を得る水素化分解方法において、前記処理として、水素化分解用触媒を原料の50%留出温度よりも低い沸点を有する窒素化合物と接触させるものである。または、前記処理として、水素化分解用触媒を原料油の50%留出温度よりも低い95%留出温度を有する石油留分に含まれる窒素化合物と接触させるものである。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】 申請人

【識別番号】 100096367

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 株式会社ジャパンエナジー内

【氏名又は名称】 藤吉 一夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 {000231109}

1. 変更年月日	1993年12月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名	株式会社ジャパンエナジー

